



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 43 430 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 08 G 63/68
C 08 G 63/682
A 61 K 7/06

②① Aktenzeichen: 199 43 430.1
②② Anmeldetag: 8. 9. 1999
④③ Offenlegungstag: 15. 3. 2001

DE 199 43 430 A 1

⑦① Anmelder:
Beiersdorf AG, 20253 Hamburg, DE

⑦② Erfinder:
Koller, Andreas, Dr., 21035 Hamburg, DE; Detert,
Marion, 22455 Hamburg, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

DE	199 09 757 A1
US	58 53 701 A
US	58 40 292 A
US	55 99 524 A
US	43 00 580 A
US	41 50 216 A
US	39 22 250 A
EP	09 48 959 A2
WO	99 45 055 A1
WO	95 33 437 A1
WO	95 33 436 A1

Derwent Abstracts:
Ref. 1998-255579/23 zu JP 10081814 A;
Ref. 1977-47865Y/27 zu JP 52063295 A;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Kombination aus neuen fluormodifizierten Kammpolymeren mit ausgewähltem Lithium-Natrium-Verhältnis und anionischen oder amphoteren Polymeren und deren Anwendung in haarkosmetischen Zubereitungen

⑤⑦ Kombinationen aus
(a) wasserlöslichen und/oder wasserdispersierbaren Kammpolymeren, bestehend aus einer Polymerhauptkette und mit dieser Polymerhauptkette über Estergruppen verknüpften sulfongruppenhaltigen Polyesterseitenarmen, welche wenigstens teilweise durch Natrium und Lithiumgegenionen neutralisiert wurden, wobei das molare Verhältnis von Lithium zu Natrium zwischen 0,1 und 50, bevorzugt zwischen 0,5 und 25, liegt, wobei wenigstens Teilbereiche dieser Polyesterseitenarme fluoridierte oder perfluorierte Kohlenstoffatome aufweisen,
und
(b) einer oder mehrerer Substanzen, gewählt aus der Gruppe der physiologisch verträglichen anionischen oder amphoteren Polymere,
bzw. haarkosmetische Zubereitungen, eine wirksame Menge an solchen Kombinationen enthaltend.

DE 199 43 430 A 1

Die Erfindung betrifft fluormodifizierte Kammpolymere, deren Herstellung und deren Anwendung in haarkosmetischen Zubereitungen. Dabei beinhalten die erfindungsgemäßen Polymere einen sulfonatgruppenhaltigen Polyesteranteil, eine polymeren Hauptkette und eine oder mehrere fluorhaltige Komponenten. Zudem steht deren Anwendung als Filmbildner für Hair-Styling Produkte im Mittelpunkt des Interesses.

Eine ansprechend aussehende Frisur wird heute allgemein als unverzichtbarer Teil eines gepflegten Äußeren angesehen. Dabei gelten aufgrund aktueller Modeströmungen immer wieder Frisuren als chic, die sich bei vielen Haartypen nur unter Verwendung bestimmter festigender Wirkstoffe aufbauen bzw. für einen längeren Zeitraum aufrechterhalten lassen.

Aus diesen Gründen werden seit geraumer Zeit teils Haarpflegekosmetika verwendet, welche dazu bestimmt sind, nach Einwirken aus dem Haar wieder ausgespült zu werden, teils solche, welche auf dem Haar verbleiben sollen. Letztere können so formuliert werden, daß sie nicht nur der Pflege des einzelnen Haars dienen, sondern auch das Aussehen der Haartracht insgesamt verbessern, beispielsweise dadurch, daß sie dem Haar mehr Fülle verleihen, die Haartracht über einen längeren Zeitraum fixieren oder seine Frisierbarkeit verbessern.

Die Eigenschaft der Fülle wird einer Frisur beispielsweise zugeschrieben, wenn das Haar nach der Behandlung nicht flach auf der Kopfhaut aufliegt und gut frisierbar ist.

Die Eigenschaft des Volumens wird einer Frisur beispielsweise zugeschrieben, wenn das Haar nach der Behandlung Fülle und Sprungkraft aufweist.

Die Eigenschaft des Body's wird einer Frisur beispielsweise zugeschrieben, wenn das Haarvolumen selbst unter äußeren, störenden Einflüssen groß bleibt.

Festigende Wirkstoffe, bei denen es sich in der Regel um polymere Verbindungen handelt, können in übliche Haarreinigungs- oder -konditioniermittel eingearbeitet werden. In vielen Fällen ist es aber vorteilhaft, sie in Form spezieller Mittel wie Haarfestiger oder Haarsprays anzuwenden.

Es gibt nun in jüngster Zeit eine Reihe von Entwicklungen auf dem Haarkosmetikgebiet, die einen Bedarf an neuartigen festigenden Wirkstoffen bzw. neuen Formulierungsformen geweckt haben. Viele dieser Entwicklungen beruhen dabei nicht auf anwendungstechnischen Nachteilen oder Unzulänglichkeiten der bekannten Mittel, sondern z. B. auf Umweltschutz-Gesichtspunkten, gesetzlichen Auflagen oder anderen "nicht-technischen" Ursachen.

Der Stand der Technik läßt es aber an Wirkstoffen (Polymeren) und Zubereitungen mangeln, welche den vorab genannten Anforderungen entsprechen. Die Haartracht fixierende Zubereitungen des Standes der Technik enthalten beispielsweise in der Regel Bestandteile (synthetische oder natürliche Polymere), welche Gefahr laufen, bei teilweisen oder vollständigen Ersatz leichtflüchtiger organische Bestandteile durch Wasser eine signifikante Beeinträchtigung der Produkteigenschaften zu erfahren, was oft durch geschickte Formulierung kompensiert werden muß. Zudem zeichnen sich die fixierenden Zubereitungen des Standes der Technik häufig durch nur schwierig bzw. aufwendig zu formulierende Rezepturbestandteile mit ungenügender Langzeitstabilität aus, wobei dieses besonders auf Siliconderivate zutrifft, die zur Verbesserung der Flexibilität und Taktilität der Polymerfilmoberfläche eingesetzt werden.

Es bestand also die Aufgabe, entsprechende Mittel zu entwickeln, die hinsichtlich der anwendungstechnischen Eigenschaften, beispielsweise dem Sprühverhalten und der Trocknungszeit bei Haarsprays, die vom Verbraucher gesteckten Erwartungen erfüllen und gleichzeitig einen reduzierten Anteil an flüchtigen organischen Verbindungen aufweisen, ohne daß die elementaren Eigenschaften des Polymerfilms auf den Haaren, wie z. B. Klarheit/Transparenz, Oberflächentaktilität, Glanz, Elastizität und Auswaschbarkeit negativ beeinflusst werden und die Verarbeitbarkeit der Formulierungsbestandteile einfach und unproblematisch ist.

Zur Formgebung und Festigung von Haaren werden im allgemeinen wasserlösliche, synthetische Polymere verwendet. Besonders bevorzugt wurden bisher Polymere auf der Basis des Vinylpyrrolidons und des Vinylacetats bzw. deren Copolymerisate mit den unterschiedlichsten Acrylat- oder Methacrylatderivaten. Allgemein werden diese Polymere mit filmbildenden Eigenschaften in Form von alkoholischen oder wäßrig-alkoholischen Lösungen auf die Haare aufgebracht.

Die Lösungen solcher Polymere umhüllen die Haare mit einem Film, der je nach eingesetztem Polymertyp festigend, strukturverbessernd, formgebend, glanzverbessernd, glättend und antistatisch wirken kann. Die auf den Haaren gebildeten Filme sollen einerseits feuchtigkeitsbeständig sein, d. h. das Haar soll auch bei hoher Luftfeuchtigkeit nicht verkleben und die Form verlieren, andererseits sollen sich die Polymerfilme bei der Reinigung der Haare mit einer wäßrigen Tensidlösung auch wieder auswaschen lassen.

Aufgrund der ständig steigenden Anforderungen an die Umweltverträglichkeit kosmetischer Einsatzstoffe soll der Gehalt an flüchtigen organischen Bestandteilen (Volatile Organic Compounds – VOC) auch in kosmetischen Zubereitungen wie zum Beispiel in Haarsprays möglichst niedrig gehalten werden bzw. im Vergleich zu den heute üblichen Anteilen gesenkt werden. Formulierungen mit einem VOC-Anteil von 80% sind derzeit das Ziel vieler Hersteller von haarkosmetischen Zubereitungen. Darüber hinaus werden für die Zukunft noch niedrigere VOC-Anteile (VOC-50) diskutiert. Dies bedeutet für die Hersteller von Haarsprays, daß der bisher verwendete Alkohol als Lösungsmittel der Polymere in zunehmendem Maße durch Wasser ersetzt werden muß, was bekanntermaßen bei der Verwendung der herkömmlichen Polymertypen zu ernstzunehmenden Formulierungsschwierigkeiten führt. Insbesondere die hohen Lösungsviskositäten bei höheren Wassergehalten verschlechtern deutlich das Sprühverhalten und die Trocknung der Polymerfilme. Die damit verbundenen unbefriedigenden anwendungstechnischen Eigenschaften der Polymerfilme erfordern die Suche nach geeigneten wasserlöslichen Filmbildnern mit einem in hoch wasserhaltigen Formulierungen deutlich verbesserten Eigenschaftsprofil.

Frühe Arbeiten über alternative wasserlösliche Polyester (US 3,345,313) beschäftigten sich mit der Synthese neutralisierbarer säuretragender Verbindungen auf Basis von Propionsäuredimethanol. In späteren Schriften (US 4,300,580 und US 5,320,836) wird die Herstellung von linearen sulfonsäuregruppenhaltigen wasserlöslichen Polyestern als Filmbildner in haarkosmetischen Anwendungen beschrieben. In Form ihrer Natriumsalze zeichnen sich diese Polyester auf-

grund ihrer hohen Toleranz gegenüber Wasser bei gleichzeitig akzeptablen Lösungsviskositäten in alkoholischen Formulierungen aus. Strukturell sehr ähnliche Filmbildner werden in den Patenten US 5,158,762 und EP 705 595 vorgestellt. In neuester Zeit wird versucht das alte Synthesekonzept des Propionsäuredimethanols als wasserlösliche Komponente mit anderen Strukturmerkmalen wie Phosphorsäurederivate (EP 815 849) oder Amine (EP 696 607) zu kombinieren.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, neue Polymere für den Einsatz als Filmbildner in Haarfestigungsmitteln zu entwickeln, die günstige anwendungstechnische Eigenschaften aufweisen. Insbesondere standen Eigenschaften wie Sprühverhalten, Glanz und Filmglätte und nicht zuletzt die Formulierbarkeit im Mittelpunkt des Interesses.

Zudem sollten die Produkte sich durch Klebefreiheit, Filmklarheit, Festigungsleistung und Auswaschverhalten nach Applikation auf dem Haar auszeichnen.

Es wurde nun gefunden, und darin liegt die Lösung der Aufgaben begründet, daß Kombinationen aus

(a) wasserlöslichen und/oder wasserdispergierbaren Kammpolymeren, bestehend aus einer Polymerhauptkette und mit dieser Polymerhauptkette über Estergruppen verknüpften sulfongruppenhaltigen Polyesterseitenarmen, welche wenigstens teilweise durch Natrium und Lithiumgegenionen neutralisiert wurden, wobei das molare Verhältnis von Lithium zu Natrium zwischen 0,1 und 50, bevorzugt zwischen 0,5 und 25, liegt, wobei wenigstens Teilbereiche dieser Polyesterseitenarme fluoridierte oder perfluorierte Kohlenstoffatome aufweisen,

und

(b) einer oder mehrere Substanzen gewählt aus der Gruppe der physiologisch verträglichen anionischen oder amphoteren Polymere,

bzw. haarkosmetische Zubereitungen, enthaltend eine wirksame Menge an Kombinationen aus

(a) wasserlöslichen und/oder wasserdispergierbaren Kammpolymeren, bestehend aus einer Polymerhauptkette und mit dieser Polymerhauptkette über Estergruppen verknüpften sulfongruppenhaltigen Polyesterseitenarmen, wobei wenigstens Teilbereiche dieser Polyesterseitenarme fluoridierte oder perfluorierte Kohlenstoffatome aufweisen,

und

(b) einer oder mehrere Substanzen gewählt aus der Gruppe der physiologisch verträglichen anionischen oder amphoteren Polymere

die Nachteile des Standes der Technik beseitigen oder zumindest mindern.

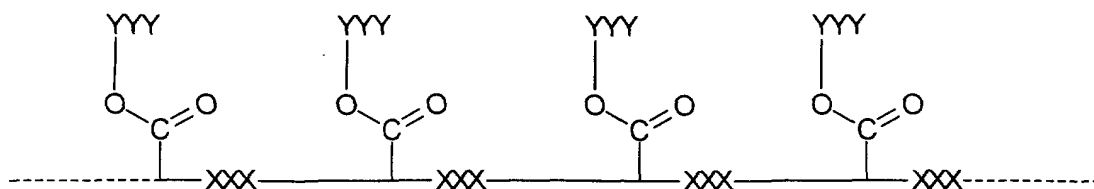
Die erfindungsgemäßen Kammpolymere zeichnen sich sowohl durch gute Wasser- und Alkoholverträglichkeit als auch durch günstige Filmeigenschaften und hohem Netzvermögen aus. Zudem sind sie einfach zu formulieren. Darüber hinaus führt ihre Verwendung zu günstiger Tröpfchengröße beim Versprühen einer Fixiererformulierung als Aerosol.

Speziell zeichnen sich diese Polymere sowohl durch gute Wasser- und Alkoholverträglichkeit, als auch durch günstige Filmeigenschaften und hohes Netzvermögen aus.

Dabei besteht die polymere Hauptkette der erfindungsgemäß eingesetzten Kammpolymere bevorzugt aus:

a) polymeren aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polycarbonsäuren bzw. deren Derivaten wie beispielsweise Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, deren Ester (Ester der beiden Säuren mit aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Alkoholen mit C_1 bis C_{22}), Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure oder Polynorbornensäure. Die zahlenmittleren Molekulargewichte der eingesetzten Polycarbonsäuren können dabei zwischen 200 und 2.000.000 g/mol liegen, wobei der Bereich von 2.000–100.000 g/mol bevorzugt Verwendung findet.

Die Grundstruktur der erfindungsgemäßen Kammpolymere folgt im wesentlichen dem folgenden Schema:



Dabei bedeuten die miteinander verbundenen Gruppierungen mit der Bezeichnung XXX den Grundkörper eines Polymerrückgrates, an welchem über Esterfunktionen Molekülgruppierungen verbunden sind, welche die Bezeichnung YYY tragen. Die Molekülgruppierungen YYY stellen sowohl die vollständigen sulfongruppenhaltigen Polyesterseitenarme der erfindungsgemäßen Kammpolymere dar, können aber auch andere Molekülgruppierungen darstellen.

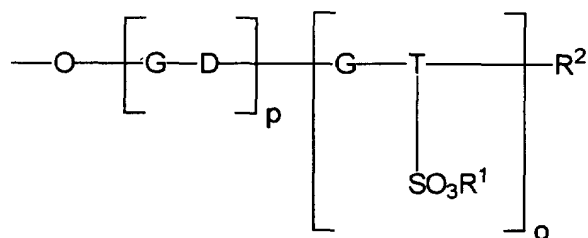
Dabei besteht die polymere Hauptkette der erfindungsgemäß eingesetzten Kammpolymere bevorzugt aus:

a) polymeren aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polycarbonsäuren bzw. deren Derivaten wie beispielsweise Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und deren Ester (Ester der beiden Säuren mit aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Alkoholen mit C_1 bis C_{22}), Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure und Polynorbornensäure. Die mittleren Molekulargewichte der eingesetzten Polycarbonsäuren können zwischen 200 und 2.000.000 g/mol liegen, wobei der Bereich von 2.000–100.000 g/mol bevorzugt Verwendung findet.

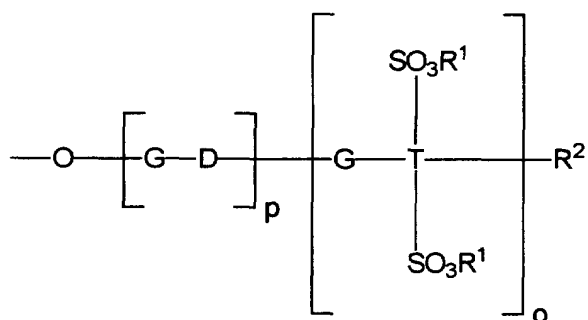
Die mittleren Molekulargewichte der eingesetzten Polycarbonsäure können zwischen 200 und 2.000.000 g/mol liegen, wobei der Bereich von 2.000–100.000 g/mol bevorzugt Verwendung findet.

Die Anbindung der Polyester-Seitenketten erfolgt über eine Estergruppe, die durch die Reaktion einer funktionellen Gruppe der Hauptkette ($-\text{COOH}$ im Falle der Polycarbonsäuren oder $-\text{OH}$ im Falle der Polyalkohole) mit einer entsprechenden Gruppe des Polyesters (OH im Falle der Polycarbonsäuren und COOH im Falle der Polyalkohole). Selbstverständlich können auch reaktive Derivate der eben angeführten Komponenten zur Reaktion gebracht werden (beispielsweise Anhydride, Ester, Halogenverbindungen und dergleichen mehr).

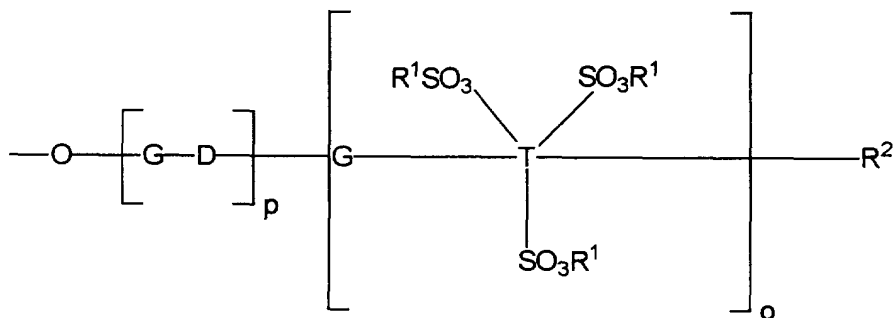
Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyester können sich vorteilhaft durch folgende generische Strukturformeln auszeichnen:



Formel I



Formel II



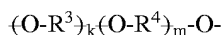
Formel III

usw.

Dabei können p und o so gewählt werden, daß die vorab bezeichneten mittleren Molekulargewichte der eingesetzten Hauptkettenbestandteile zuwege kommen.

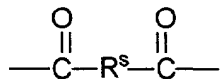
Die Polyester-Seitenketten gemäß Formel I–III bestehen vorteilhaft aus:

G: einer mindestens zwei endständige Sauerstoffatome enthaltende aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Organyleinheiten mit einer Kohlenstoffzahl von C_2 bis C_{22} oder Abkömmlinge eines Polyglykols der Form $\text{HO}[\text{R}^3\text{---O}]_k[\text{R}^4\text{---O}]_m\text{---H}$, entsprechend einer Organyleinheit



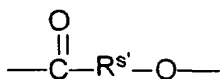
Die Reste R^3 und R^4 stellen Alkylenreste dar mit einer Kohlenstoffzahl von $\text{C}_2\text{---C}_{22}$, wobei beide Reste nicht notwendigerweise verschieden sein müssen. Auch fluorierte oder perfluorierte Alkylenreste sind dabei im Sinne der Erfindung. Für die Koeffizienten k und m gilt: $k+m \geq 1$, wobei k und m ferner so gewählt werden können, daß die vorab bezeichneten mittleren Molekulargewichte der eingesetzten Hauptkettenbestandteile zuwege kommen.

D: einer mindestens zwei endständige Acylgruppen enthaltenden aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Organyleinheit mit einer Kohlenstoffzahl von C_2 bis C_{22} , wobei auch Kombinationen aus mehreren verschiedenen Säurekomponenten im beanspruchten Zielmolekül enthalten sein können, beispielsweise eine Organyleinheit des Schemas



wobei R^s aromatische und lineare oder cyclische, gesättigte oder ungesättigte aliphatische Bifunktionale Reste mit Kohlenstoffzahlen von C_2 bis C_{22} darstellen kann. Auch fluorierte oder perfluorierte Acylreste sind dabei im Sinne der Erfindung.

ung oder einer endständige Acylgruppe und eine endständige Oxogruppe enthaltenden aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Organyleinheit mit einer Kohlenstoffzahl von C₂ bis C₂₂, wobei auch Kombinationen aus mehreren verschiedenen Säurekomponenten im beanspruchten Zielmolekül enthalten sein können, beispielsweise eine Organyleinheit des Schemas



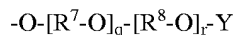
wobei R^{S'} aromatische und lineare oder cyclische, gesättigte oder ungesättigte aliphatische Bifunktionale Reste mit Kohlenstoffzahlen von C₂ bis C₂₂ darstellen kann. Auch fluoridierte oder perfluorierte Acylreste sind dabei im Sinne der Erfindung.

T: eine Verbindung aus der Gruppe der mindestens zwei endständige Acylgruppen enthaltenden sulfonierten aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Organylverbindungen,

R¹: Lithium und/oder Natrium neben gegebenenfalls weiteren Gegenionen, z. B. Kalium, Magnesium, Calcium, Ammonium, Monoalkylammonium, Dialkylammonium, Trialkylammonium oder Tetraalkylammonium bedeuten kann, worin die Alkylpositionen der Amine unabhängig voneinander mit C₁- bis C₂₂-Alkylresten und 0 bis 3 Hydroxylgruppen besetzt sind,

R²: einen Molekülrest, gewählt aus den Gruppen der

- aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Aminofunktionen: (-NH-R⁵, -NR⁵₂, wobei R⁵ einen Alkyl- oder Arylrest mit C₁ bis C₂₂ darstellen kann),
- aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Monocarbonsäuregruppen: (-COOR⁶, wobei R⁶ ein Alkyl- oder Arylrest darstellt mit C₁ bis C₂₀₀),
- über Etherfunktionen verbrückten aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Organylreste: (-O-R⁵),
- über Etherfunktionen verbrückenden Polyalkoxyverbindungen der Form



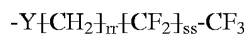
Die Reste R⁷ und R⁸ stellen vorteilhaft Alkylreste dar mit einer Kohlenstoffzahl von C₂-C₂₂, wobei beide Reste nicht notwendigerweise verschieden sein müssen. Der Rest Y kann sowohl Wasserstoff als auch aliphatischer Natur mit C₁-C₂₂ sein. Für die Koeffizienten q und r gilt: q + r ≥ 1.

- über Etherfunktionen verbrückenden einfach oder mehrfach ethoxylierten sulfonierten Organylreste oder bevorzugt deren Alkali- oder Erdalkalisalze, wie beispielsweise vorteilhaft gekennzeichnet durch die generische Strukturformel



mit s ≥ 1, und wobei s ferner so gewählt werden kann, daß die vorab bezeichneten mittleren Molekulargewichte der eingesetzten Hauptkettenbestandteile zuwege kommen,

- Perfluorierte aliphatische Verbindungen des Typs:



wobei die Koeffizienten rr und ss folgenden Anforderungen genügen: rr ≥ 0 und ss ≥ 1.

Die Anbindung der perfluorierten Verbindungen an die Polyester-Seitenketten erfolgt üblicherweise in der Form der korrespondierenden Alkohole. Dies führt bei Polykondensationsbedingungen zur esterartigen Anbindung (Y = PS-COO-). Der Ausdruck PS bedeutet hierbei Polyester-Seitenkette und soll lediglich die Richtung der Anbindung der fluorhaltigen Verbindung andeuten. Diese bevorzugte Form der Anbindung stellt jedoch nicht die einzige Verknüpfungsmöglichkeit dar, auch Stickstoff-, Schwefel- und Phosphor-haltige Gruppen (Y = PS-COS-, PS-NHCO-, PS-PO₃-) können zur Anbindung der perfluorierten Molekülteile an die Polyesterseitenkette eingesetzt werden und gelten als erfindungsgemäß. Weiterhin sind auch carboxylgruppenhaltige-perfluorierte Verbindungen im Sinne der Erfindung. Die entsprechende Anbindung an die PS-Kette erfolgt natürlich auch in diesem Fall über eine entsprechende Esterfunktion, jedoch ist deren Orientierung den Gesetzen der Chemie folgend naturgemäß entgegengesetzt zu der im vorangegangenen beschriebenen Variante (Einsatz von perfluorierten Alkoholen usw.).

Die mittleren Molekulargewichte der erfindungsgemäßen Kammpolymere können vorteilhaft zwischen 200 und 2.000.000 g/mol liegen, besonders vorteilhaft zwischen 200 und 100.000 g/mol liegen, wobei der Bereich zwischen 1.000 und 30.000 g/mol bevorzugt Verwendung findet, ganz besonders vorteilhaft von 5.000 bis 15.000 g/mol.

Die erfindungsgemäßen Polyester werden vorteilhaft hergestellt durch Veresterung oder Umesterung der funktionellen Alkoholkomponenten und Diolen mit den Carbonsäuren bzw. deren geeigneten Derivaten (beispielsweise Alkylester, Halogenide und dergleichen mehr) in Gegenwart eines Veresterungskatalysators wie Alkalimetallhydroxide, deren -carbonate, Acetate, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide, -carbonate und -acetate sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze und Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen. Weiterhin kommen Titanverbindungen, wie Titanate, metallisches Zinn und organische Zinnverbindungen, wie Mono- und Dialkylzinnderivate als Veresterungskatalysatoren in Betracht. Vorzugsweise wird die Veresterung/Umesterung unter Verwendung von Zinnschliff oder Titanteraisopropylat als Katalysator durchgeführt.

Die Veresterung/Umesterung wird bevorzugt bei Temperaturen von 120°C bis 280°C durchgeführt, wobei das entstehende leichtersiedende Kondensat (Alkohole oder Wasser) destillativ aus dem Kondensationsprodukt entfernt wird, be-

vorzuzug unter vermindertem Druck bis zu < 0,1 mbar.

Als Polymere können aliphatische, aromatische und cycloaliphatische Polycarbonsäuren bzw. deren Derivate wie beispielsweise Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und deren Ester (Ester der beiden Säuren mit aliphatischen, aromatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen mit C₁ bis C₂₂), Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure und Polynorbornensäure eingesetzt werden. Die mittleren Molekulargewichte der einzelnen Polycarbonsäuren können zwischen 200 und 2.000.000 g/mol liegen, wobei der Bereich von 2.000 bis 100.000 g/mol bevorzugt Verwendung findet.

Die mittleren Molekulargewichte der erfindungsgemäßen Kammpolymere können vorteilhaft zwischen 200 und 2.000.000 g/mol liegen, besonders vorteilhaft zwischen 200 und 100.000 g/mol liegen, wobei der Bereich von 1.000–30.000 g/mol bevorzugt Verwendung findet, ganz besonders vorteilhaft von 5.000–15.000 g/mol.

Die erfindungsgemäßen Polyester werden vorteilhaft hergestellt durch Veresterung oder Umesterung der zugrundeliegenden funktionellen Alkoholkomponenten und Diolen mit den Carbonsäuren bzw. deren geeigneten Derivate (beispielsweise Alkylester, Halogenide und dergleichen mehr) in Gegenwart eines Veresterungskatalysators wie Alkalimetallhydroxide, deren -carbonate und Acetate, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide, -carbonate und -acetate sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen. Weiterhin kommen Titanverbindungen, wie Titanate, metallisches Zinn und organische Zinnverbindungen, wie Mono- und Dialkylzinnverbindungen als Veresterungskatalysatoren in Betracht. Vorzugsweise wird die Veresterung/Umesterung unter Verwendung von Zinnschliff oder Titanetraisisopropylat als Katalysator durchgeführt.

Die Veresterung/Umesterung wird bevorzugt bei Temperaturen von 120°C bis 280°C durchgeführt, wobei der entstehende leichter siedende Kondensat (Alkohole oder Wasser) destillativ aus dem Kondensationsprodukt entfernt wird, bevorzugt unter vermindertem Druck bis zu < 0,1 mbar.

Als Edukte für das Polyestergerüst erfindungsgemäßer Kammpolymere können polymere aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Polycarbonsäuren bzw. deren Derivate wie beispielsweise Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und deren Ester (Ester der beiden Säuren mit aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Alkoholen mit C₁ bis C₂₂), Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure und Polynorbornensäure eingesetzt werden. Die mittleren Molekulargewichte der einzelnen Polycarbonsäuren können zwischen 200 und 2.000.000 g/mol liegen, wobei der Bereich von 2.000–100.000 g/mol bevorzugt Verwendung findet.

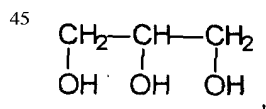
Auch statistische oder blockartige Copolymere der oben genannten Verbindungsklasse mit anderen vinyllischen Monomeren wie beispielsweise Styrol, Acrylamid, α-Methylstyrol, Styrol, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolacton, Acrylamidopropylsulfonsäure und deren Alkal-, Erdalkali- und Ammoniumsalze, MAPTAC (Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid), DADMAC, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Crotonsäure, Vinylacetamid, Vinylmethylacetamid, Vinylformamid, Acrylsäure oder Methacrylsäurederivate (beispielsweise freie Säure oder Ester), oder Acrylamidderivate oder Vinylacetat können zur Ausbildung der polymeren Hauptkette dienen.

Als Basis für mindestens zwei endständige Sauerstoffatome enthaltende aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Organeleinheiten mit einer Kohlenstoffzahl von C₂ bis C₂₂ oder Abkömmlinge eines Polyglykols der Form HO-[R³-O]_k-[R⁴-O]_m-H, können bifunktionelle Alkoholkomponenten eingesetzt werden.

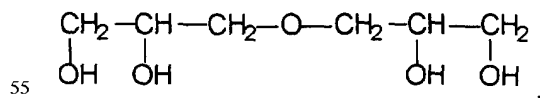
Dafür eignen sich insbesondere mindestens difunktionelle aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Alkohole mit einer Kohlenstoffzahl von C₂ bis C₂₂ oder ein Polyglycol der Form HO-[R³-O]_k-[R⁴-O]_m-H. Die Reste R³ und R⁴ stellen Alkylreste dar mit einer Kohlenstoffzahl von C₂ bis C₂₂, wobei beide Reste gleich oder verschieden sein können. Für die Koeffizienten k und m gilt k+m ≥ 1, wobei k und m ferner so gewählt werden können, daß die vorab bezeichneten mittleren Molekulargewichte der eingesetzten Hauptkettenbestandteile zuwege kommen.

Es kann von besonderem Vorteil sein, statt difunktioneller Alkoholkomponenten tri-, tetra- oder allgemein polyfunktionelle Alkoholkomponenten einzusetzen, beispielsweise vorteilhaft gewählt aus der folgenden Gruppe:

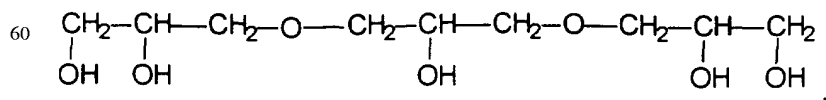
Glycerin



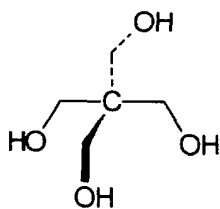
Diglycerin



Triglycerin



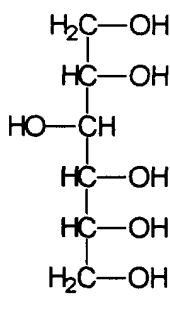
Pentaerythrit



5

10

Sorbitol

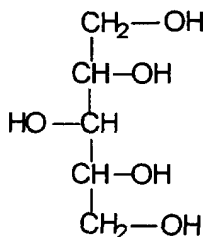


15

20

25

Xylitol

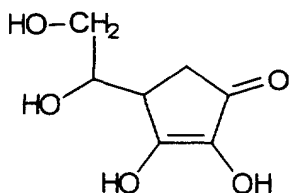


30

35

Ascorbinsäure

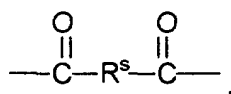
40



45

Als Basis für mindestens zwei endständige Acylgruppen enthaltende aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Organyleinheiten mit einer Kohlenstoffzahl von C_2 bis C_{22} , beispielsweise Organyleinheiten des Schemas

50



55

können beispielsweise aromatische und lineare oder cyclische, gesättigte oder ungesättigte aliphatische Carbonsäuren mit einer Kohlenstoffzahl von C_2 bis C_{22} oder dessen Anhydride eingesetzt werden, beispielsweise Phthalsäure, Iso-phthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Brassylsäure eingesetzt werden. Auch Kombinationen aus mehreren verschiedenen Säurekomponenten sind als Monomereinheit im beanspruchten Zielmolekül möglich.

60

Als sulfongruppenhaltige Monomere eignen sich sulfonierte aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Dialkohole, Disäuren bzw. deren Ester, wie beispielsweise Sulfobernsteinsäure, 5-Sulfoisophthalsäure oder deren Alkali- oder Erdalkalisalze oder Mono-, Di-, Tri- oder Tetraalkylammoniumsalze mit C_1 - bis C_{22} -Alkylresten. Unter den Alkalisalzen sind insbesondere Lithium- und Natriumsalze bevorzugt.

Weiterhin kommen aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Amine mit C_1 bis C_{22} Alkyl- bzw. Arylresten und/oder aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Monocarbonsäuren mit C_1 bis C_{200} Alkyl- oder Arylresten und/oder Polyalkoxyverbindungen der Form $-O-[R^7-O]_q-[R^8-O]_r-X$, wobei die Reste R^7 und R^8 Alkylreste, die gleich oder verschieden sein können eine Kohlenstoffzahl von C_2 bis C_{22} darstellen und der Rest X sowohl Wasserstoff als auch

65

aliphatischer Natur mit C_1 - C_{22} sein kann und die Koeffizienten q und r: $q + r \geq 1$ sind, zum Einsatz.

Ebenso geeignet sind sulfonierte Mono- oder Polyethylenglykole oder bevorzugt deren Alkali- oder Erdalkalisalze: $(H-(O-CH_2-CH_2)_s-SO_3R^1)$ mit $s \geq 1$ wobei s ferner so gewählt werden kann, daß die vorab bezeichneten mittleren Molekulargewichte der eingesetzten Hauptkettenbestandteile zuwege kommen.)

- 5 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyester werden die zur Ausbildung der Seitenkette eingesetzten Alkohole und Säuren bzw. Ester vorteilhaft in den molaren Verhältnissen von 1 : 1 bis etwa 10 : 1 (1 bzw. 10 Teile Di- oder Polyol) eingesetzt und der sich bildende Alkohol und Wasser und die Überschußkomponente nach erfolgter Kondensation destillativ entfernt. Im Zielmolekül liegen Alkohol- und Säurekomponenten vorzugsweise im ungefähren stöchiometrischen Verhältnis 1 : 1 vor.

- 10 Der Anteil der sulfonsäureresthaltigen Säurekomponenten beträgt 1 bis 99 mol.-%, bevorzugt 10 bis 40 besonders bevorzugt 15 bis 25 mol.-% bezogen auf die Gesamtmenge an Carbonsäuren.

- Sehr günstige anwendungstechnische Eigenschaften haben die sulfongruppenhaltigen Polyester der allgemeinen Formel I, wenn als Diolkomponenten 1,2-Propandiol und/oder Diethylenglycol und/oder Cyclohexandimethanol, als Carbonsäuren Isophthalsäure auch mit 1,3-Cyclohexandicarbonsäure oder auch mit 2,6-Naphthalindicarbonsäure oder auch
15 mit Adipinsäure und als sulfogruppenhaltige Reste 5-Sulfoisophthalsäure-Natriumsalz, das Natriumsalz der Isethionsäure eingesetzt werden.

- Als geeignete fluorhaltige Verbindungen im Sinne der Erfindung eignen sich alle hydroxyl- oder säuregruppentragenden Verbindungen, die unter den bei Polykondensationen üblichen Reaktionsbedingung stabil sind. Perfluorierte Monoalkohole sind dabei von Vorteil. Von diesen finden folgende Typen beispielsweise Verwendung: FLUOWET®
20 EA 600 FLUOWET® EA 800 und FLUOWET® EA 612 N der Gesellschaft Clariant GmbH, Frankfurt.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden, sulfonhaltigen Polyester sind farblose bis gelbliche, geruchsneutrale Feststoffe. Sie sind in Wasser und Alkoholen gut löslich. Sie können vorteilhaft in kosmetische Zubereitungen zur Festigung der Haare eingearbeitet werden.

- Die Herstellung erfindungsgemäßer Kammpolymere erfolgt vorteilhaft, indem ein oder mehrere multifunktionelle Alkohole mit einer sulfonsäuregruppenhaltigen, mindestens zwei Carboxylgruppen enthaltenden Substanz, beispielsweise
25 5-Sulfoisophthalsäuredimethylester-Na-Salz, gegebenenfalls einer weiteren mindestens zwei Carboxylgruppen enthaltenden Substanz und einem Polymer mit einer oder mehreren Polycarbonsäuren, beispielsweise Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure zusammengegeben, erhitzt und den üblichen Aufbereitungsschritten unterworfen werden.

- In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die erfindungsgemäßen wasserlöslichen und/oder wasserdispergierbaren Kammpolymeren, bestehend aus einer Polyacrylsäure-enthaltenden Polymerhauptkette und sulfogruppenhaltigen Polyester-Seitenarmen daher in kosmetische, insbesondere haarkosmetische Zubereitungen eingearbeitet.
30

- In den erfindungsgemäßen kosmetischen Zubereitungen werden gemeinsam mit den vorab beschriebenen Kammpolymeren daher ein oder mehrere physiologisch verträgliche anionische und/oder amphotere Polymere als Filmbildner verwendet.
35

In erstaunlicher Weise können durch die Wahl der erfindungsgemäßen Bedingungen äußerst vorteilhafte Produktprofile erhalten werden, bzw. Produkteigenschaften wie z. B. die max. Festigungsstufe, die Curl Retention, die Reduzierung der Bildung von Rückständen oder die Charakteristik der Festigung.

- In Haarsprays können so durch die Nutzung synergistischer Effekte gezielt die Beeinträchtigung durch hohe Wassergehalte reduziert bzw. auf ein Mindestmaß abgesenkt werden.
40

Die erfindungsgemäß eingesetzten filmbildenden anionischen bzw. amphoteren Polymere können vorteilhaft aus der Gruppe der üblichen auf dem Gebiet der Kosmetik, insbesondere der Haarkosmetik eingesetzten Rohstoffe gewählt werden, aber auch Polymere für technische Anwendungszwecke, wie Beschichtungs- und Bindemittel.

Geeignete anionische Polymere sind beispielsweise:

- 45 Copolymere der Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure sowie der Anhydride und Halbestere dieser Säuren mit Vinylthern, Vinylestern, Vinylhalogeniden, Phenylvinylderivaten und Acrylsäure und deren Estern, die u. a. von der Firma ISP unter den Handelsnamen GANTREZ® A, SP und ES bzw. OMNIREZ® 2000 angeboten werden.

Besonders bevorzugt wird hierbei die Type, die gemäß der INCI-Nomenklatur "Butyl Ester of PVM/MA Copolymer" genannt wird, wie sie beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen GANTREZ® Super A-425 erhältlich ist.

- 50 Copolymere der Crotonensäure mit Vinylacetat oder Vinylpropionat und Crotonensäure/Vinylacetat/Vinylneodecanoaten-Terpolymeren, die gemäß der INCI-Nomenklatur "VA/Crotonates/Vinyl Neodecanoate Copolymer" genannt werden, und die unter den Handelsbezeichnungen RESYN® von der Firma National Starch bzw. LUVISET® von der Firma BASF verfügbar sind. Besonders bevorzugt wird hierbei die Type RESYN® 28-2942.

- Homo- und Copolymere der Acryl- und Methacrylsäure und der Salze dieser Säuren, die mit den Handelsnamen RE-
55 TEN® von der Firma Hercules und VERSICOL® von der Firma Allied Colloid angeboten werden.

Co- und Terpolymere der Acryl- oder Methacrylsäure mit Ethylen, Styrol, Vinyl- oder Allylestern, wie z. B. Vinylacetat, Vinylpyrrolidon oder Vinylcaprolactam, Estern der Acryl- und Methacrylsäure mit einem oder mehreren gesättigten Alkoholen, die auch auf ein Polyalkylenglykol gepfropft und vernetzt sein können, Acrylamid, Methacrylamid, N-Alkyl- und N-Hydroxyalkylsubstituierten Acryl- und Methacrylamiden.

- 60 Diese werden u. a. von der Firma BASF unter den Handelsnamen ULTRAHOLD®, LUVIMER® und LUVIFLEX®, von der Firma National Starch mit den Bezeichnungen AMPHOMER®, LOVOCRYL®, VERSATYL® und BALANCE®, der Firma ISP unter den Namen ACRYLIDONE®, ACCUDYNE® bzw. ADVANTAGE PLUS® und der Firma American Cyanamid mit dem Handelsnamen QUADRIMER® vertrieben.

- Besonders bevorzugt werden hierbei die Typen ULTRAHOLD® 8 und Strong (INCI: Acrylates/Acrylamide Copolymer), LUVIMER® 100P (INCI: Acrylates Copolymer), BALANCE® 0/55 (INCI: Acrylates Copolymer) und ACCUDYNE® 258 (INCI: Acrylates/Hydroxyesteracrylates Copolymer).
65

Polymere, die Vinylsulfonsäure-, Styrolsulfonsäure-, Naphthalinsulfonsäure- oder Acrylamidoalkylsulfonsäureeinheiten besitzen, wie z. B. Salze der Polyacrylamidsulfonsäuren und Copolymeren aus Acryl- oder Methacrylsäure und

den Ester dieser Säuren und Acrylamid, Acrylamidderivaten, Vinylethern und Vinylpyrrolidon, oder Salze der Polystyrolsulfonsäure, die z. B. als Natriumsalze unter dem Handelsnamen FLEXAN® von der Firma National Starch angeboten werden.

Geeignete amphotere Polymere sind:

Copolymere aus N-substituierten Alkylacryl- oder Methacrylamiden, wie z. B. N-Ethylacrylamid, N-tert.-butylacrylamid, N-octylacrylamid, Säuren, wie z. B. Acry-, Methacryl-, Crotonen-, Itacon-, Malein und Fumarsäure und der Alkylester dieser Säuren und basischen Einheiten bestehend aus Estern der Acryl- oder Methacrylsäure mit primären, sekundären und tertiären Amins substituenten oder Ammoniumsubstituenten, wie z. B. N-tert.-butylaminoethylmethacrylat.

Diese werden unter den Handelsbezeichnungen AMPHOMER®, AMPHOMER® LV-71 und BALANCE®-47 von der Firma National Starch angeboten, wobei der Typ AMPHOMER® LV-71 (INCI: Octylacrylamide/Acrylates/Butylaminoethyl Methacrylate Copolymer) besonders bevorzugt wird.

Copolymere aus betainartigen Dialkylaminoalkyl(meth)acrylaten oder Dialkylaminoethyl-(meth)acrylamiden, die von den Firmen Mitsubishi Chemical Coop bzw. Clariant unter den Handelsnamen DIAFORMER® und YUKAFORMER® angeboten werden.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit bzw. Wasserdispergierbarkeit der anionischen und amphoteren Polymere können diese mit geeigneten Basen neutralisiert werden. Hierzu können Alkali- und Erdalkalihydroxide, Ammoniak und organische Amine, speziell Aminoalkohole, wie z. B. Triethanolamin, Trisopropanolamin, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol alleine oder in Mischungen eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden hierbei Natriumhydroxid und 2-Amino-2-methyl-1-propanol.

Die Neutralisation der freien Säuregruppen kann dabei je nach Anwendungszweck teilweise oder vollständig erfolgen, wobei ein Neutralisationsgrad von 80–100% bevorzugt wird.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen Zubereitungen zur Festigung der Haare enthalten die Kammpolymere in Konzentrationen zwischen 0,5 und 20 Gew.-% und die anionischen und/oder amphoteren Polymere in Konzentrationen zwischen 0,5 und 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtformulierung.

Bevorzugt wird hierbei ein Gesamtpolymergehalt von max. 20 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtformulierung, der sich aus den Anteilen der erfindungsgemäßen silikonmodifizierte Kammpolymere und der anionischen und/oder amphoteren Polymere zusammensetzt.

Zur Anwendung werden die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen in der für Kosmetika üblichen Weise auf die Haare in ausreichender Menge aufgebracht.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen können kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z. B. Konservierungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die eine färbende Wirkung haben, Verdickungsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Emulgatoren, weichmachende, anfeuchtende und/oder feuchthaltende Substanzen, Fette, Öle, Wachse oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösungsmittel oder Siliconderivate.

In kosmetischen Zubereitungen zur Festigung der Haare, wie z. B. Haarsprays, Haarlacke, Schaumfestiger, Flüssigfestiger, Stylinggele usw., können die erfindungsgemäß einzusetzenden Kammpolymere vorzugsweise in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gewichtsprozent eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Festigung der Haare können als Haarsprays oder Schaumaerosole vorliegen und die dafür üblichen und dem Stand der Technik entsprechenden Zusätze enthalten, sofern eine entsprechende Kompatibilität vorliegt. Dies sind beispielsweise weitere Lösungsmittel wie niedere Polyalkohole und deren toxischologisch verträglichen Ether und Ester, Weichmacher, leicht- und schwerflüchtige Silicone, leicht- und schwerflüchtige verzweigte bzw. unverzweigte Kohlenwasserstoffe, Emulgatoren, Antioxidantien, Wachse, Stabilisatoren, pH-Wert-Regulatoren, Farbstoffe, Konsistenzgeber, Antistatika, UV-Absorber, Parfums, usw.

Soll die erfindungsgemäße Zusammensetzung als Haarspray oder Schaumaerosol verwendet werden, so wird in der Regel ein Treibmittel zugesetzt. Übliche Treibmittel sind niedere Alkane, beispielsweise Propan, Butan oder Isobutan, Dimethylether, Stickstoff, Stickstoffdioxid oder Kohlendioxid oder Gemische aus diesen Substanzen.

Bei Verwendung in mechanischen Sprüh- oder Schaumvorrichtungen, beispielsweise Sprühpumpen oder manuellen Schaumpumpen bzw. Squeeze-systemen, kann das Treibmittel in der Regel entfallen.

Die wäßrigen erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten gegebenenfalls vorteilhaft Alkohole, Diöle oder Polyole niedriger C-Zahl, sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl- oder -monobutylether, Propylenglykolmonomethyl-, -monoethyl- oder -monobutylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether und analoge Produkte, ferner Alkohole niedriger C-Zahl, z. B. Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, Glycerin sowie insbesondere ein oder mehrere Verdickungsmittel, welches oder welche vorteilhaft gewählt werden können aus der Gruppe Siliciumdioxid, Aluminiumsilikate, Polysaccharide bzw. deren Derivate, z. B. Hyaluronsäure, Xanthangummi, Hydroxypropylmethylcellulose, besonders vorteilhaft aus der Gruppe der Polyacrylate, bevorzugt ein Polyacrylat aus der Gruppe der sogenannten Carbopole, beispielsweise Carbopole der Typen 980, 981, 1382, 2984, 5984, jeweils einzeln oder in Kombination.

Im technischen Sinne werden unter Gelen verstanden: Relativ formbeständige, leicht verformbare disperse Systeme aus zumindest zwei Komponenten, welche in der Regel aus einem – meist festen – kolloid zerteilten Stoff aus langkettigen Molekülgruppierungen (z. B. Gelatine, Kieselsäure, Polysaccharide) als Gerüstbildner und einem flüssigen Dispersionsmittel (z. B. Wasser) bestehen. Der kolloidal zerteilte Stoff wird oft als Verdickungs- oder Geliermittel bezeichnet. Er bildet ein räumliches Netzwerk im Dispersionsmittel, wobei einzelne kolloidal vorliegende Partikel über elektrostatische Wechselwirkung miteinander mehr oder weniger fest verknüpft sein können. Das Dispersionsmittel, welches das Netzwerk umgibt, zeichnet sich durch elektrostatische Affinität zum Geliermittel aus, d. h., ein vorwiegend polares (insbesondere: hydrophiles) Geliermittel geliert vorzugsweise ein polares Dispersionsmittel (insbesondere: Wasser), wohingegen ein vorwiegend unpolares Geliermittel vorzugsweise unpolare Dispersionsmittel geliert.

Starke elektrostatische Wechselwirkungen, welche beispielsweise in Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Gelier-

mittel und Dispersionsmittel, aber auch zwischen Dispersionsmittelmolekülen untereinander verwirklicht sind, können zu starker Vernetzung auch des Dispersionsmittels führen. Hydrogele können zu fast 100% aus Wasser bestehen (neben beispielsweise ca. 0,2–1,0% eines Geliermittels) und dabei durchaus feste Konsistenz besitzen. Der Wasseranteil liegt dabei in eisähnlichen Strukturelementen vor, so daß Gele daher ihrer Namensherkunft [aus lat. "gelatum" = "Gefrorenes"] über den alchimistischen Ausdruck "gelatina" (16. Jhdt.) für nhdt. "Gelatine"] durchaus gerecht werden.

Gele gemäß der Erfindung enthalten üblicherweise Alkohole niedriger C-Zahl, z. B. Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propanediol, Glycerin und Wasser in Gegenwart eines Verdickungsmittels, das bei ölig-alkoholischen Gelen vorzugsweise Siliciumdioxid oder ein Aluminiumsilikat, bei wäßrig-alkoholischen oder alkoholischen Gelen vorzugsweise ein Polyacrylat ist.

Bei kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen gemäß der Erfindung beispielsweise kann es sich beispielsweise auch um Shampooierungsmittel, Zubereitungen zum Fönen oder Einlegen der Haare, Zubereitungen zum Färben, um eine Frisier- oder Behandlungslotion handeln.

Erfindungsgemäße Zubereitungen können sich gegebenenfalls vorteilhaft durch einen Gehalt an Tensiden auszeichnen. Tenside sind amphiphile Stoffe, die organische, unpolare Substanzen in Wasser lösen können. Sie sorgen, bedingt durch ihren spezifischen Molekülaufbau mit mindestens einem hydrophilen und einem hydrophoben Molekülteil, für eine Herabsetzung der Oberflächenspannung des Wassers, die Benetzung der Haut, die Erleichterung der Schmutzentfernung und -lösung, ein leichtes Abspülen und – je nach Wunsch – für Schaumregulierung.

Bei den hydrophilen Anteilen eines Tensidmoleküls handelt es sich meist um polare funktionelle Gruppen, beispielsweise -COO^- , OSO_3^{2-} , -SO_3^- , während die hydrophoben Teile in der Regel unpolare Kohlenwasserstoffreste darstellen. Tenside werden im allgemeinen nach Art und Ladung des hydrophilen Molekülteils klassifiziert. Hierbei können vier Gruppen unterschieden werden:

- anionische Tenside,
- kationische Tenside,
- amphotere Tenside und
- nichtionische Tenside.

Anionische Tenside weisen als funktionelle Gruppen in der Regel Carboxylat-, Sulfat- oder Sulfonatgruppen auf. In wäßriger Lösung bilden sie im sauren oder neutralen Milieu negativ geladene organische Ionen. Kationische Tenside sind beinahe ausschließlich durch das Vorhandensein einer quaternären Ammoniumgruppe gekennzeichnet. In wäßriger Lösung bilden sie im sauren oder neutralen Milieu positiv geladene organische Ionen. Amphotere Tenside enthalten sowohl anionische als auch kationische Gruppen und verhalten sich demnach in wäßriger Lösung je nach pH-Wert wie anionische oder kationische Tenside. Im stark sauren Milieu besitzen sie eine positive und im alkalischen Milieu eine negative Ladung. Im neutralen pH-Bereich hingegen sind sie zwitterionisch, wie das folgende Beispiel verdeutlichen soll:

$\text{RNH}_2^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH X}^-$ (bei pH = 2) X^- = beliebiges Anion, z. B. Cl^- ,
 $\text{RNH}_2^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ (bei pH = 7),
 $\text{RNHCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- \text{B}^+$ (bei pH = 12) B^+ = beliebiges Kation, z. B. Na^+ .

Typisch für nicht-ionische Tenside sind Polyether-Ketten. Nicht-ionische Tenside bilden in wäßrigem Medium keine Ionen.

A. Anionische Tenside

Vorteilhaft zu verwendende anionische Tenside sind Acylaminosäuren (und deren Salze), wie

1. Acylglutamate, beispielsweise Natriumacylglutamat, Di-TEA-palmitoylaspartat und Natrium Caprylic/Capric Glutamat,
2. Acylpeptide, beispielsweise Palmitoyl-hydrolysiertes Milchprotein, Natrium Cocoyl-hydrolysiertes Soja Protein und Natrium-/Kalium Cocoyl-hydrolysiertes Kollagen,
3. Sarcosinate, beispielsweise Myristol Sarcosin, TEA-lauroyl Sarcosinat, Natriumlauroylsarcosinat und Natrium-cocoylsarcosinat,
4. Taurate, beispielsweise Natriumlauroyltaurat und Natriummethylcocoyltaurat,
5. AcylLactylate, lauroyllactylat, Caproyllactylat
6. Alaninate

Carbonsäuren und Derivate, wie

1. Carbonsäuren, beispielsweise Laurinsäure, Aluminiumstearat, Magnesiummalkanolat und Zinkundecylenat,
2. Ester-Carbonsäuren, beispielsweise Calciumstearoyllactylat, Laureth-6-Citrat und Natrium-PEG-4-Lauramid-carboxylat,
3. Ether-Carbonsäuren, beispielsweise Natriumlaureth-13-Carboxylat und Natrium-PEG-6 -Cocamide-Carboxylat,

Phosphorsäureester und Salze, wie beispielsweise DEA-Oleth-10-Phosphat und Dilaureth-4-Phosphat, Sulfonsäuren und Salze, wie

1. Acyl-isethionate, z. B. Natrium-/Ammoniumcocoyl-isethionat,
2. Alkylarylsulfonate,
3. Alkylsulfonate, beispielsweise Natriumcocosmonoglyceridsulfat, Natrium C_{12-14} -Olefin-sulfonat, Natriumlau-

rylsulfoacetat und Magnesium-PEG-3-Cocamidsulfat,
 4. Sulfosuccinate, beispielsweise Dioctylnatriumsulfosuccinat, Dinatriumlaurethsulfosuccinat, Dinatriumlaurylsulfosuccinat und Dinatriumundecylenamido MEA-Sulfosuccinat

sowie 5
 Schwefelsäureester, wie

1. Alkylethersulfat, beispielsweise Natrium-, Ammonium-, Magnesium-, MIPA-, TIPA-Laurethsulfat, Natriummyrethsulfat und Natrium C₁₂₋₁₃-Parethsulfat,
2. Alkylsulfate, beispielsweise Natrium-, Ammonium- und TEA-Laurylsulfat. 10

B. Kationische Tenside

Gegebenenfalls vorteilhaft zu verwendende kationische Tenside sind 15

1. Alkylamine,
2. Alkylimidazole,
3. Ethoxylierte Amine und
4. Quaternäre Tenside. 20
5. Esterquats

Quaternäre Tenside enthalten mindestens ein N-Atom, das mit 4 Alkyl- oder Arylgruppen kovalent verbunden ist. Dies führt, unabhängig vom pH-Wert, zu einer positiven Ladung. Vorteilhaft sind, Alkylbetain, Alkylamidopropylbetain und Alkyl-amidopropylhydroxysulfain. Die erfindungsgemäß verwendeten kationischen Tenside können ferner bevorzugt gewählt werden aus der Gruppe der quaternären Ammoniumverbindungen, insbesondere Benzyltrialkylammoniumchloride oder -bromide, wie beispielsweise Benzyltrimethylstearylammmoniumchlorid, ferner Alkyltrialkylammoniumsalze, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid oder -bromid, Alkyldimethylhydroxyethylammoniumchloride oder -bromide, Dialkyldimethylammoniumchloride oder -bromide, Alkylamidethyltrimethylammoniumethersulfate, Alkylpyridiniumsalze, beispielsweise Lauryl- oder Cetylpyrimidiniumchlorid, Imidazolinderivate und Verbindungen mit kationischem Charakter wie Aminoxide, beispielsweise Alkyldimethylaminoxide oder Alkylaminoethyltrimethylaminoxide. Vorteilhaft sind insbesondere Cetyltrimethylammoniumsalze zu verwenden. 25 30

C. Amphotere Tenside

Vorteilhaft zu verwendende amphotere Tenside sind 35

1. Acyl-/dialkylethylendiamin, beispielsweise Natriumacylamphoacetat, Dinatriumacylamphodipropionat, Dinatriumalkylamphodiaceat, Natriumacylamphohydroxypropylsulfonat, Dinatriumacylamphodiaceat und Natriumacylamphopropionat, 40
2. N-Alkylaminosäuren, beispielsweise Aminopropylalkylglutamid, Alkylaminopropionsäure, Natriumalkylimidodipropionat und Lauroamphocarboxyglycinat.

D. Nicht-ionische Tenside 45

Vorteilhaft zu verwendende nicht-ionische Tenside sind

1. Alkohole,
2. Alkanolamide, wie Cocamide MEA/DEA/MIPA, 50
3. Aminoxide, wie Cocoamidopropylaminoxid,
4. Ester, die durch Veresterung von Carbonsäuren mit Ethylenoxid, Glycerin, Sorbitan oder anderen Alkoholen entstehen,
5. Ether, beispielsweise ethoxylierte/propoxylierte Alkohole, ethoxylierte/propoxylierte Ester, ethoxylierte/propoxylierte Glycerinester, ethoxylierte/propoxylierte Cholesterine, ethoxylierte/propoxylierte Triglyceridester, ethoxyliertes propoxyliertes Lanolin, ethoxyliertel propoxylierte Polysiloxane, propoxylierte POE-Ether und Alkylpolyglycoside wie Laurylglucosid, Decylglycosid und Cocoglycosid, 55
6. Sacroseester, -Ether,
7. Polyglycerinester, Diglycerinester, Monoglycerinester,
8. Methylglucosester, Ester von Hydroxysäuren. 60

Vorteilhaft ist ferner die Verwendung einer Kombination von anionischen und/oder amphoteren Tensiden mit einem oder mehreren nicht-ionischen Tensiden.

In der Regel ist im Sinne der vorliegenden Erfindung die Verwendung von anionischen, amphoteren und/oder nicht-ionischen Tensiden gegenüber der Verwendung von kationischen Tensiden bevorzugt. 65

Die kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen enthalten Wirkstoffe und Hilfsstoffe, wie sie üblicherweise für diesen Typ von Zubereitungen zur Haarpflege und Haarbehandlung verwendet werden. Als Hilfsstoffe dienen Konservierungsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Verdickungsmittel,

Emulgatoren, Fette, Öle, Wachse, organische Lösungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Farbstoffe oder Pigmente, deren Aufgabe es ist, die Haare oder die kosmetische oder dermatologische Zubereitung selbst zu färben, Elektrolyte, Substanzen gegen das Fetten der Haare.

- Unter Elektrolyten im Sinne der vorliegenden Erfindung sind wasserlösliche Alkali-, Ammonium-, Erdalkali- (unter Einbeziehung des Magnesiums) und Zinksalze anorganischer Anionen und beliebige Gemische aus solchen Salzen zu verstehen, wobei gewährleistet sein muß, daß sich diese Salze durch pharmazeutische oder kosmetische Unbedenklichkeit auszeichnen.

- Die erfindungsgemäßen Anionen werden bevorzugt gewählt aus der Gruppe der Chloride, der Sulfate und Hydrogensulfate, der Phosphate, Hydrogenphosphate und der linearen und cyclischen Oligophosphate sowie der Carbonate und Hydrogencarbonate.

- Kosmetische Zubereitungen, die ein Shampooierungsmittel darstellen, enthalten vorzugsweise mindestens eine anionische, nicht-ionische oder amphotere oberflächenaktive Substanz, oder auch Gemische aus solchen Substanzen im wäßrigen Medium und Hilfsmittel, wie sie üblicherweise dafür verwendet werden. Die oberflächenaktive Substanz bzw. die Gemische aus diesen Substanzen können in einer Konzentration zwischen 1 Gew.-% und 50 Gew.-% in dem Shampooierungsmittel vorliegen.

Eine kosmetische Zubereitung in Form einer Lotion, die nicht ausgespült wird, insbesondere eine Lotion zum Einlegen der Haare, eine Lotion, die beim Föhnen der Haare verwendet wird, eine Frisier- und Behandlungslotion, stellt im allgemeinen eine wäßrige, alkoholische oder wäßrig-alkoholische Lösung dar und enthält die erfindungsgemäßen Kammpolymere.

- Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten gegebenenfalls die in der Kosmetik üblichen Zusatzstoffe, beispielsweise Parfüm, Verdicker, Farbstoffe, Desodorantien, antimikrobielle Stoffe, rückfettende Agentien, Komplexbildungs- und Sequestrierungsagentien, Perlglanzagentien, Pflanzenextrakte, Vitamine, Wirkstoffe und dergleichen.

- Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken. Alle Mengenangaben, Anteile und Prozentanteile sind, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht und die Gesamtmenge bzw. auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen bezogen.

(A) Herstellungsbeispiele

Herstellungsbeispiel 1

Edukt	Masse (g)
Isophthalsäure	265,81
5-Sulfoisophthalsäuremethylester, Na-Salz	100,52
5-Sulfoisophthalsäure, Li-Salz	22,92
Fluowet EA 600	6,92
Isethionsäure, Na-Salz	10,96
Polyacrylsäure ($M_n = 2.000$ g/mol)	3,00
Natriumcarbonat	0,60
Titantetraisopropylat	0,60
1,2-Propandiol	195,40
Diethylenglycol	166,95

Herstellweise

- In einem 2-l -Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und Destillationsbrücke werden 1,2-Propandiol, Diethylenglycol, 5-Sulfoisophthalsäuremethylester-Na-Salz, 5-Sulfoisophthalsäure-Li-Salz, Fluowet EA 600, Natriumcarbonat und Titantetraisopropylat vorgelegt, und bei 180°C 5 Stunden lang umgeestert. Das dabei entstehende Methanol und Reaktionswasser werden bei Normaldruck abdestilliert. Anschließend werden das Natriumsalz der Isethionsäure, Isophthalsäure und Polyacrylsäure zur Reaktionsmischung hinzugegeben, hernach gut mit N₂ inertisiert. Die Reaktionsmischung wird dann langsam auf 220°C aufgeheizt und solange bei dieser Temperatur gehalten, bis kein weiteres Kondensat überdestilliert. In einem Zeitraum von drei Stunden wird dann, von Normaldruck ausgehend, der Innendruck des Reaktionsgefäßes auf Ölpumpenvakuum abgesenkt. Nach weiteren 60 Minuten wird mit N₂ belüftet und die heiße Polymerschmelze ausgetragen.

Herstellungsbeispiel 2

Edukt	Mol (mmol)
1,3-Cyclohexandicarbonsäure	132,80
Terephthalsäuredimethylester	95,12
5-Sulfoisophthalsäuremethylester, Na-Salz	75,20
Fluowet EA 612-N	6,92
5-Sulfoisophthalsäure, Li-Salz	75,20
Polyacrylsäure ($M_n = 5.000$ g/mol)	7,00
Natriumcarbonat	0,60
Titantetraisopropylat	0,80
1,2-Propandiol	195,40
Diethylenglycol	166,95

Herstellweise

In einem 2-l-Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und Destillationsbrücke werden 1,2-Propandiol, Diethylenglykol, 5-Sulfoisophthalsäuremethylester-Na-Salz, 5-Sulfoisophthalsäure-Li-Salz, Fluowet EA 612-N, Natriumcarbonat und Titanetraaisopropylat vorgelegt, und bei 180°C 5 Stunden lang umgeestert. Das dabei entstehende Methanol und Reaktionswasser werden bei Normaldruck abdestilliert. Anschließend werden das Natriumsalz der Isethionsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure und Polyacrylsäure zur Reaktionsmischung hinzugegeben, hernach gut mit N₂ inertisiert. Die Reaktionsmischung wird dann langsam auf 220°C aufgeheizt und solange bei dieser Temperatur gehalten, bis kein weiteres Kondensat überdestilliert. In einem Zeitraum von drei Stunden wird dann, von Normaldruck ausgehend, der Innendruck des Reaktionsgefäßes auf Ölpumpenvakuum abgesenkt. Nach weiteren 60 Minuten wird mit N₂ belüftet und die heiße Polymerschmelze ausgetragen.

Herstellungsbeispiel 3

Edukt	Masse (g)	
2,6-Naphthalindicarbonsäure	172,95	
5-Sulfoisophthalsäuremethylester, Na-Salz	55,52	
5-Sulfoisophthalsäure, Li-Salz	97,13	
Fluowet EA 800	6,92	
Isophthalsäure	55,00	20
Poly[acrylsäure-co-methacrylsäuremethylester (M _n = 5.000 g/mol)*	3,00	
Natriumcarbonat	0,60	
Titanetraaisopropylat	0,60	
1,2-Propandiol	188,40	25
Diethylenglykol	155,12	

Herstellweise

In einem 2-l-Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und Destillationsbrücke werden 1,2-Propandiol, Diethylenglykol, Fluowet EA 800, 5-Sulfoisophthalsäuremethylester-Na-Salz, 5-Sulfoisophthalsäure-Li-Salz, Natriumcarbonat und Titanetraaisopropylat vorgelegt, und bei 180°C 5 Stunden lang umgeestert. Das dabei entstehende Methanol und Reaktionswasser werden bei Normaldruck abdestilliert. Anschließend werden 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Isophthalsäure und Poly[acrylsäure-co-methacrylsäuremethylester zur Reaktionsmischung hinzugegeben, hernach gut mit N₂ inertisiert. Die Reaktionsmischung wird dann langsam auf 220°C aufgeheizt und solange bei dieser Temperatur gehalten, bis kein weiteres Kondensat überdestilliert. In einem Zeitraum von drei Stunden wird dann, von Normaldruck ausgehend, der Innendruck des Reaktionsgefäßes auf Ölpumpenvakuum abgesenkt. Nach weiteren 75 Minuten wird mit N₂ belüftet und die heiße Polymerschmelze ausgetragen.

Herstellungsbeispiel 4

Edukt	Mol (mmol)	
Adipinsäure	172,95	
5-Sulfoisophthalsäuremethylester, Na-Salz	55,52	45
5-Sulfoisophthalsäure, Li-Salz	97,13	
Fluowet EA 600	3,46	
Fluowet EA 800	3,46	
Isophthalsäure	55,00	
Polyacrylsäure (N _n = 5.000 g/mol)	3,00	50
Natriumcarbonat	0,60	
Titanetraaisopropylat	0,60	
Diethylenglykol	400,00	

Herstellweise

In einem 2-l-Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und Destillationsbrücke werden Diethylenglykol, 5-Sulfoisophthalsäuremethylester-Na-Salz, 5-Sulfoisophthalsäure-Li-Salz, Natriumcarbonat, Fluowet EA 600, Fluowet EA 800, Titanetraaisopropylat, Isophthalsäure, Polyacrylsäure und Adipinsäure vorgelegt, und langsam auf 200°C aufgeheizt. Das dabei entstehende Methanol und Reaktionswasser werden bei Normaldruck abdestilliert. Anschließend wird ausreichend mit N₂ inertisiert und die Reaktionsmischung langsam auf 250°C aufgeheizt und solange bei dieser Temperatur gehalten, bis kein Kondensat mehr überdestilliert. In einem Zeitraum von drei Stunden wird dann, von Normaldruck ausgehend, der Innendruck des Reaktionsgefäßes auf Ölpumpenvakuum abgesenkt. Nach weiteren 75 Minuten wird mit N₂ belüftet und die heiße Polymerschmelze ausgetragen.

Herstellungsbeispiel 5

Edukt	Mol (mmol)
1,4-Cyclohexandicarbonsäure	172,95
5-Sulfoisophthalsäuremethylester, Na-Salz	55,52
5-Sulfoisophthalsäure, Li-Salz	97,13
Fluowet EA 600	3,46
Fluowet EA 612-N	3,46
Isophthalsäure	55,00
Polyacrylsäure ($M_n = 5.000$ g/mol)	3,00
Cyclohexandimethanol	150,12
Natriumcarbonat	0,60
Titantetraisopropylat	0,60
Diethylenglycol	400,00

Herstellweise

In einem 2-l-Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und Destillationsbrücke werden Cyclohexandimethanol, Diethylenglycol, 5-Sulfoisophthalsäuremethylester-Na-Salz, Fluowet EA 600, Fluowet EA 612-N, 5-Sulfoisophthalsäure-Li-Salz, Natriumcarbonat, Titantetraisopropylat, Isophthalsäure, Polyacrylsäure und 1,4-Cyclohexandicarbonsäure vorgelegt, und langsam auf 200°C aufgeheizt. Das dabei entstehende Methanol und Reaktionswasser werden bei Normaldruck abdestilliert. Anschließend wird ausreichend mit N₂ inertisiert und die Reaktionsmischung langsam auf 250°C aufgeheizt und solange bei dieser Temperatur gehalten, bis kein Kondensat mehr überdestilliert. In einem Zeitraum von drei Stunden wird dann, von Normaldruck ausgehend, der Innendruck des Reaktionsgefäßes auf Ölpumpenvakuum abgesenkt. Nach weiteren 75 Minuten wird mit N₂ belüftet und die heiße Polymerschmelze ausgetragen.

Herstellungsbeispiel 6

Edukt	Masse (g)
Pentaerythrit	7,20
5-Sulfoisophthalsäuremethylester, Na-Salz	15,02
5-Sulfoisophthalsäure, Li-Salz	140,21
Isophthalsäure	55,00
Fluowet EA 600	3,46
Fluowet EA 612-N	3,46
Isethionsäure, Li-Salz	25,98
Polyacrylsäure ($M_n = 12.000$ g/mol)	3,00
Natriumcarbonat	0,60
Titantetraisopropylat	0,60
1,4-Cyclohexandimethanol	144,21
Diethylenglycol	400,00

Herstellweise

In einem 2-l-Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und Destillationsbrücke werden Diethylenglycol, Fluowet EA 600, Fluowet EA 612-N, 5-Sulfoisophthalsäuremethylester-Na-Salz, 5-Sulfoisophthalsäure-Li-Salz, Natriumcarbonat, Titantetraisopropylat, Isophthalsäure, und Pentaerythrit vorgelegt, und langsam auf 200°C aufgeheizt. Das dabei entstehende Methanol und Reaktionswasser werden bei Normaldruck abdestilliert. Danach werden die Polyacrylsäure und das Isethionsäure-Li-Salz zur Reaktionsmischung zugesetzt. Anschließend wird ausreichend mit N₂ inertisiert und die Reaktionsmischung langsam auf 250°C aufgeheizt und solange bei dieser Temperatur gehalten, bis kein Kondensat mehr überdestilliert. In einem Zeitraum von drei Stunden wird dann, von Normaldruck ausgehend, der Innendruck des Reaktionsgefäßes auf Ölpumpenvakuum abgesenkt. Nach weiteren 75 Minuten wird mit N₂ belüftet und die heiße Polymerschmelze ausgetragen.

	Aerosol-Haarspray extrastarke Festigung		Aerosol-Haarspray extra starke Festigung		Pump-Haarspray extrastarke Festigung
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
Kammpolymer gemäß Herstellungsbeispiel 1	2,5	2,5	2,25	2,25	2,0
Octylacrylamide/ Acry- lates/Butylamino-ethyl Methacrylate Copoly- mer (1)	2,0	2,0	1,75	1,75	2,0
Ethanol	50	30	50	50	90
Parfüm, Pflegestoffe, Neutralisationsmittel, Konservierungsmittel, Korrosionsschutzmittel, Lösungsvermittler	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Dimethylether	40	40	40	40	-
Wasser, VES	ad 100,00				

(1) amphoterer Polymer z.B. von National Starch: Amphomer

	Aerosol-Haarspray extrastarke Festigung		Aerosol-Haarspray extra starke Festigung		Pump-Haarspray extrastarke Festigung
	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>
Kammpolymer gemäß Herstellungsbeispiel 1	2,5	2,5	2,25	2,25	2,0
Acrylates Copolymer (2)	2,0	2,0	1,75	1,75	2,0
Ethanol	50	30	50	50	90
Parfüm, Pflegestoffe, Neutralisationsmittel, Konservierungsmittel, Korrosionsschutzmittel, Lösungsvermittler	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Dimethylether	40	40	40	40	-
Wasser, VES	ad 100,00				

(2) anionisches Polymer z.B. von BASF: Luvimer 100 P

	Aerosol-Haarspray extrastarke Festigung		Aerosol-Haarspray extra starke Festigung		Pump-Haarspray extrastarke Festigung
	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>
Kammpolymer gemäß Herstellungsbeispiel 2	2,5	2,5	2,25	2,25	2,0
Butyl Ester of PVM/VA Copolymer (3)	13	13	8	8	13
Ethanol	50	30	50	50	90
Parfüm, Pflegestoffe, Neutralisationsmittel, Konservierungsmittel, Korrosionsschutzmittel, Lösungsvermittler	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Dimethylether	40	40	40	40	-
Wasser, VES	ad 100,00				

(3) anionisches Polymer z.B. von ISP: Gantrez Super A-425

Schaumfestiger

Beispiele 16–17

	Schaumfestiger starke Festigung	Schaumfestiger extra starke Festigung
	<u>16</u>	<u>17</u>
Kammpolymer gemäß Herstellungsbeispiel 3	2,00	4,00
Acrylates Copolymer (4)	2,00	2,00
Cocamidopropylbetain	0,50	0,50
Parfüm, Konservierungsmittel, pH-Einstellung, Lösungsvermittler	q.s.	q.s.
Propan/Butan	8,00	8,00
Wasser, VES	ad 100,00	

(4) anionisches Polymer z.B. von BASF: Luvimer MAEX

Stylinggele

Beispiele 18–19

	Stylinggel starke Festigung	Stylinggel extra starke Festigung
	<u>18</u>	<u>19</u>
Kammpolymer gemäß Herstellungsbeispiel 4	2,00	4,00
Acrylates Copolymer (4)	2,00	2,00
Carbomer	0,50	0,50
Parfüm, Konservierungsmittel, pH-Einstellung, Lösungsvermittler	q.s.	q.s.
Propylenglycol	5,00	5,00
Wasser, VES	ad 100,00	

(4) anionisches Polymer z.B. von BASF: Luvimer MAEX

pH einstellen auf 6,0

Patentansprüche

1. Kombinationen aus

(a) wasserlöslichen und/oder wasserdispergierbaren Kammpolymeren, bestehend aus einer Polymerhauptkette und mit dieser Polymerhauptkette über Estergruppen verknüpften sulfongruppenhaltigen Polyesterseitenarmen, welche wenigstens teilweise durch Natrium und Lithiumgegenionen neutralisiert wurden, wobei das molare Verhältnis von Lithium zu Natrium zwischen 0,1 und 50, bevorzugt zwischen 0,5 und 25, liegt, wobei wenigstens Teilbereiche dieser Polyesterseitenarme fluorierte oder perfluorierte Kohlenstoffatome aufweisen,

und

(b) einer oder mehrere Substanzen gewählt aus der Gruppe der physiologisch verträglichen anionischen oder amphoteren Polymere.

2. Haarkosmetische Zubereitungen, enthaltend eine wirksame Menge an Kombinationen aus

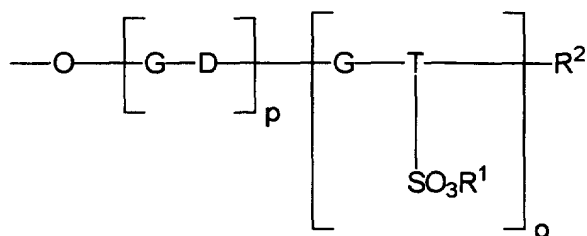
(a) wasserlöslichen und/oder wasserdispergierbaren Kammpolymeren, bestehend aus einer Polymerhauptkette und mit dieser Polymerhauptkette über Estergruppen verknüpften sulfongruppenhaltigen Polyesterseitenarmen, wobei wenigstens Teilbereiche dieser Polyesterseitenarme fluorierte oder perfluorierte Kohlenstoffatome aufweisen,

und

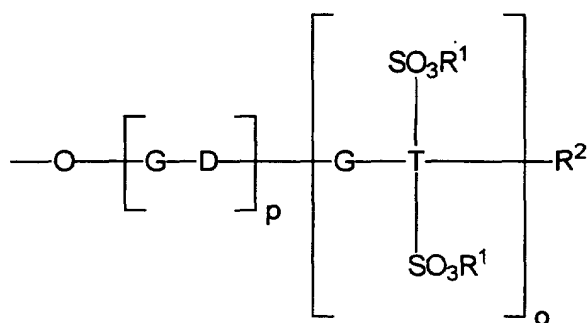
(b) einer oder mehrere Substanzen gewählt aus der Gruppe der physiologisch verträglichen anionischen oder amphoteren Polymere.

3. Kombinationen nach Anspruch 1 oder Zubereitungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die polymere Hauptkette der Kammpolymere gewählt wird aus der Gruppe der polymeren aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen, gegebenenfalls fluorierten oder perfluorierten Polycarbonsäuren bzw. deren Derivaten wie beispielsweise Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und deren Ester (Ester der beiden Säuren mit aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Alkoholen mit C₁ bis C₂₂), Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure und Polynorbornensäure.

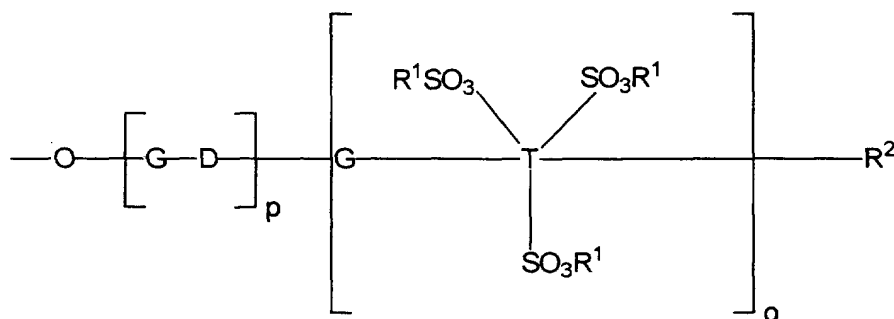
4. Kombinationen nach Anspruch 1 oder Zubereitungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das oder die Kammpolymere gewählt werden aus der Gruppe der Polyester folgender generischer Strukturformeln



Formel I



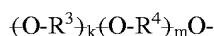
Formel II



Formel III

wobei p und o so gewählt werden, daß mittlere Molekulargewichte der eingesetzten Hauptkettenbestandteile zwischen 200 und 2.000.000 g/mol liegen, wobei der Bereich von 2.000–100.000 g/mol bevorzugt Verwendung findet, die Polyester-Seitenketten gemäß Formel I–III vorteilhaft bestehen aus:

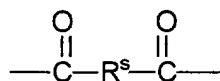
G: einer mindestens zwei endständige Sauerstoffatome enthaltende aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Organeinheiten mit einer Kohlenstoffzahl von C₂ bis C₂₂ oder Abkömmlinge eines Polyglykols der Form HO-[R³-O]_k-[R⁴-O]_m-H, entsprechend einer Organeinheit



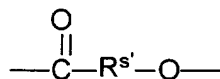
Die Reste R³ und R⁴ stellen Alkylenreste dar mit einer Kohlenstoffzahl von C₂-C₂₂, wobei beide Reste nicht notwendigerweise verschieden sein müssen. Auch fluorierte oder perfluorierte Alkylenreste sind dabei im Sinne der Erfindung.

Für die Koeffizienten k und m gilt: k + m ≥ 1, wobei k und m ferner so gewählt werden können, daß die vorab be-

zeichneten mittleren Molekulargewichte der eingesetzten Hauptkettenbestandteile zuwege kommen,
 D: einer mindestens zwei endständige Acylgruppen enthaltenden aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Organyleinheit mit einer Kohlenstoffzahl von C₂ bis C₂₂, wobei auch Kombinationen aus mehreren verschiedenen Säurekomponenten im beanspruchten Zielmolekül enthalten sein können, beispielsweise eine Organyleinheit des Schemas



wobei R^s aromatische und lineare oder cyclische, gesättigte oder ungesättigte aliphatische Bifunktionale Reste mit Kohlenstoffzahlen von C₂ bis C₂₂ darstellen kann. Auch fluoriierte oder perfluorierte Acylreste sind dabei im Sinne der Erfindung,
 oder einer endständige Acylgruppe und eine endständige Oxogruppe enthaltenden aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Organyleinheit mit einer Kohlenstoffzahl von C₂ bis C₂₂, wobei auch Kombinationen aus mehreren verschiedenen Säurekomponenten im beanspruchten Zielmolekül enthalten sein können, beispielsweise eine Organyleinheit des Schemas



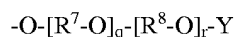
wobei R^{s'} aromatische und lineare oder cyclische, gesättigte oder ungesättigte aliphatische Bifunktionale Reste mit Kohlenstoffzahlen von C₂ bis C₂₂ darstellen kann. Auch fluoriierte oder perfluorierte Acylreste sind dabei im Sinne der Erfindung,

T: eine Verbindung aus der Gruppe der mindestens zwei endständige Acylgruppen enthaltenden sulfonierten aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Organylverbindungen,

R¹: Lithium und/oder Natrium neben gegebenenfalls weiteren Gegenionen, z. B. Kalium, Magnesium, Calcium, Ammonium, Monoalkylammonium, Dialkylammonium, Trialkylammonium oder Tetraalkylammonium bedeuten kann, worin die Alkylpositionen der Amine unabhängig voneinander mit C₁- bis C₂₂-Alkylresten und 0 bis 3 Hydroxylgruppen besetzt sind.

R²: einen Molekülrest, gewählt aus den Gruppen der

- aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Aminofunktionen: (-NH-R⁵, NR⁵₂, wobei R⁵ einen Alkyl- oder Arylrest mit C₁ bis C₂₂ darstellen kann),
- aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Monocarbonsäuregruppen: (-COOR⁶, wobei R⁶ ein Alkyl- oder Arylrest darstellt mit C₁ bis C₂₀₀),
- über Etherfunktionen verbrückten aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Organylreste: (-O-R⁵),
- über Etherfunktionen verbrückenden Polyalkoxyverbindungen der Form



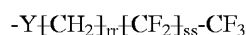
Die Reste R⁷ und R⁸ stellen vorteilhaft Alkylreste dar mit einer Kohlenstoffzahl von C₂-C₂₂, wobei beide Reste nicht notwendigerweise verschieden sein müssen. Der Rest Y kann sowohl Wasserstoff als auch aliphatischer Natur mit C₁-C₂₂ sein. Für die Koeffizienten q und r gilt: q + r ≥ 1.

- über Etherfunktionen verbrückenden einfach oder mehrfach ethoxylierten sulfonierten Organylreste oder bevorzugt deren Alkali- oder Erdalkalisalze, wie beispielsweise vorteilhaft gekennzeichnet durch die generische Strukturformel



mit s ≥ 1, und wobei s ferner so gewählt werden kann, daß die vorab bezeichneten mittleren Molekulargewichte der eingesetzten Hauptkettenbestandteile zuwege kommen.

- Perfluorierte aliphatische Verbindungen des Typs:



wobei die Koeffizienten rr und ss folgenden Anforderungen genügen: rr ≥ 0 und ss ≥ 1.

5. Kombinationen nach Anspruch 1 oder Zubereitungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die mittleren Molekulargewichte der Kammpolymere vorteilhaft zwischen 200 und 2.000.000 g/mol liegen, besonders vorteilhaft zwischen 200 und 100.000 g/mol liegen, wobei der Bereich von 1.000–30.000 g/mol bevorzugt Verwendung findet, ganz besonders vorteilhaft von 5.000–15.000 g/mol.

6. Kombinationen nach Anspruch 1 oder Zubereitungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das oder die anionischen Polymere gewählt werden aus der Gruppe Copolymere der Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure sowie der Anhydride und Halbester dieser Säuren mit Vinylethern, Vinylestern, Vinylhalogeniden, Phenylvinyl- und Acrylsäure und deren Estern, bevorzugt die Type, die gemäß der INCI-Nomenklatur "Butyl Ester of PVM/MA Copolymer" genannt wird, Copolymere der Crotonensäure mit Vinylacetat oder Vinylpropionat und Crotonensäure/Vinylacetat/Vinylneodecanoat-Terpolymere, die gemäß der INCI-Nomenklatur "VA/Crotonates/Vinyl Neodecanoate Copolymer" genannt werden, Homo- und Copolymere der Acryl- und Methacrylsäure und der Salze dieser Säuren, Co- und Terpolymere der Acryl- oder Methacrylsäure mit Ethylen, Styrol, Vinyl- und/oder Al-

lylestern, wie z. B. Vinylacetat, Vinylpyrrolidon oder Vinylcaprolactam, Estern der Acryl- und Methacrylsäure mit einem oder mehreren gesättigten Alkoholen, die auch auf ein Polyalkylenglykol gepfropft und vernetzt sein können, Acrylamid, Methacrylamid, N-Alkyl- und N-Hydroxyalkylsubstituierten Acryl- und Methacrylamiden, wobei bevorzugt werden die Typen, die nach der INCI-Nomenklatur "Acrylates/Acrylamide Copolymer" bzw. "Acrylates Copolymer" bzw. "Acrylates/Hydroxyesteracrylates Copolymer" genannt werden, Polymere, die Vinylsulfonsäure-, Styrolsulfonsäure-, Naphthalinsulfonsäure- und/oder Acrylamidoalkylsulfonsäureeinheiten besitzen, wie z. B. Salze der Polyacrylamidsulfonsäuren und Copolymeren aus Acryl- oder Methacrylsäure und den Estern dieser Säuren und Acrylamid, Acrylamidderivaten, Vinylethern und Vinylpyrrolidon, oder Salze der Polystyrolsulfonsäure.

7. Kombinationen nach Anspruch 1 oder Zubereitungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das oder die amphoteren Polymere gewählt werden aus der Gruppe Copolymere aus N-substituierten Alkylacryl- oder Methacrylamiden, wie z. B. N-Ethylacrylamid, N-tert.-butylacrylamid, N-octylacrylamid, Säuren, wie z. B. Acryl-, Methacryl-, Crotonen-, Itacon-, Malein und Fumarsäure und der Alkylester dieser Säuren und basischen Einheiten bestehend aus Estern der Acryl- oder Methacrylsäure mit primären, sekundären und tertiären Amins substituenten oder Ammoniumsubstituenten, wie z. B. N-tert.-butylaminoethylmethacrylat, bevorzugt solche, die nach der INCI-Nomenklatur Octylacrylamide/Acrylates/Butylaminoethyl Methacrylate Copolymer genannt werden, Copolymere aus betainartigen Dialkylaminoalkyl(meth)acrylaten oder Dialkylaminoethyl(meth)acrylamiden.

8. Kombinationen nach Anspruch 1 oder Zubereitungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das oder die anionischen und/oder amphoteren Polymeren mit geeigneten Basen neutralisiert werden, beispielsweise mit Alkali- und Erdalkalihydroxide, Ammoniak und organische Amine, speziell Aminoalkohole, wie z. B. Triethanolamin, Triisopropanolamin, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol alleine oder in Mischungen, bevorzugt Natriumhydroxid und 2-Amino-2-methyl-1-propanol, wobei je nach Anwendungszweck teilweise oder vollständige Neutralisation erfolgen kann, und wobei ein Neutralisationsgrad von 80 100% bevorzugt wird.